

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-29485

⑮ Int. Cl.³

C 09 K 9/02

識別記号

B

庁内整理番号

8930-4H

⑭ 公開 平成2年(1990)1月31日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 フォトクロミック感光性材料

⑰ 特 願 昭63-178061

⑱ 出 願 昭63(1988)7月19日

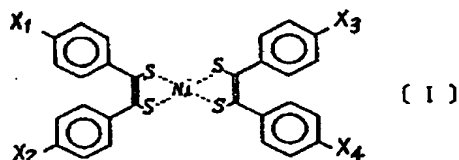
⑲ 発 明 者 伊 藤 仁 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
内
⑲ 発 明 者 前 田 修 一 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内
⑲ 発 明 者 三 ツ 橋 和 夫 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内
⑳ 出 願 人 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
㉑ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
㉒ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 フォトクロミック感光性材料

2. 特許請求の範囲

1. スピロオキサジン系化合物と高分子物質とから形成されるフォトクロミック感光層中に、一重項酸素失活剤である次の一般式〔I〕



(上記式中のX₁, X₂, X₃およびX₄はそれぞれ水素原子、アルキル基またはアルコキシ基を示す)で表わされるビス(1, 2-ジフェニル-1, 2-ジチオエテン)ニッケル錯体系化合物を含有することを特徴とするフォトクロミック感光性材料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、フォトクロミック感光性材料に関し、特に耐光特性に優れたフォトクロミック感光

性材料に関する。

(従来の技術)

従来のフォトクロミック感光性材料としては、例えば第1図に示すように、スピロオキサジン系フォトクロミック化合物を高分子化合物に分散させ、フィルム化したものまたは、第2図のように基板上にフォトクロミック化合物を展開し、フォトクロミック感光層を設けたもの、または第3図のように基板間にフォトクロミック化合物を含有したフォトクロミック層を形成させ、積層体としたものがある。このようにスピロオキサジン系化合物を含有するフォトクロミック層を基板間に介在させて成る積層体は例えば特開昭61-148048号公報に開示されている。

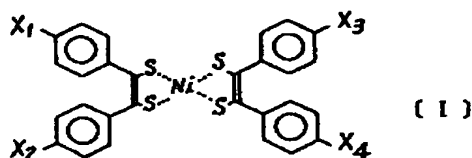
(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、このような従来のスピロオキサジン化合物を含有するフォトクロミック材料にあっては、スピロオキサジン系化合物が光酸化を受けやすい状態となっていたため、長時間の光照射により劣化するという問題点が残されている。

(課題を解決するための手段)

本発明者等は、スピロオキサジン系フォトクロミック化合物を含有するフォトクロミック感光性材料の上述の問題点を解決すべく鋭意研究を行った結果、スピロオキサジン系化合物を含有する高分子物質に、特定の一重項酸素失活剤であるビス(1, 2-ジフェニル-1, 2-ジチオ-エテン)ニッケル錯体系化合物を含有させることにより耐光性を改善し得ることを確かめ本発明を達成するに至った。

従って、本発明はスピロオキサジン系化合物と高分子物質から形成されるフォトクロミック感光性組成物中に、一重項酸素失活剤である下記一般式(Ⅰ)

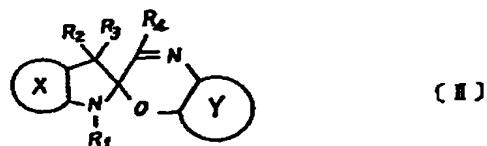


(上記式中のX₁、X₂、X₃およびX₄はそれぞれ水素

は置換されていてもよい炭化水素芳香環または複素環系芳香環を示し、R₄は水素原子又はメチル基を表す。)で表される化合物が挙げられる。更に詳しくは、R₁、R₂及びR₃としては炭素数1~28のアルキル基等のアルキル基；メトキシエチル基、エトキシエチル基等のアルコキシアルキル基；メトキシエトキシエチル基、n-ブトキシエトキシエチル基等のアルコキシアルコキシアルキル基；メトキシエトキシエトキシエチル基、エトキシエトキシエトキシエチル基等のアルコキシアルコキシアルコキシアルキル基；フェニルオキシエチル基、ナフチルオキシエチル基、p-クロロフェニルオキシエチル基等の置換されていてもよいアリールオキシアルキル基；ベンジル基、フェネチル基、p-クロロベンジル基、p-ニトロベンジル基等の置換されていてもよいアリールアルキル基；シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロペンチルメチル基等のシクロアルキルアルキル基；アリルオキシエチル基、3-ブromoアリルオキシエチル基等の置換されていてもよい

原子、アルキル基またはアルコキシ基を示す)で表わされるビス(1, 2-ジフェニル-1, 2-ジチオ-エテン)ニッケル錯体系化合物を含有することを特徴とするフォトクロミック感光性材料に関する。

本発明を更に説明すると、本発明のフォトクロミック感光性材料に含有させるスピロオキサジン系化合物の例としては、次の一般式(Ⅱ)



(式中R₁、R₂及びR₃はそれぞれアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基またはアリール基を示し、これらの基は置換されていてもよい。R₂及びR₃は互いに結合し環化していてもよい。R₁としては、アルキレン基、アリーレン基を介してもう1つのスピロオキサジン環を有し、全体として2量体の化合物を形成していてもよい。環X及びY

アルケニルオキシアルキル基；シアノエチル基、シアノメチル基等のシアノアルキル基；ヒドロキシエチル基、ヒドロキシメチル基等のヒドロキシアルキル基；テトラヒドロフルフリル基、テトラヒドロフルリエチル基等のテトラヒドロフルリアルキル基等の置換または非置換のアルキル基；アリル基、2-クロロアリル基等の置換又は非置換のアルケニル基；フェニル基、p-メチルフェニル基、ナフチル基、m-メトキシフェニル基等の置換または非置換のアリール基；シクロヘキシル基、シクロペンチル基等のシクロアルキル基が挙げられ、更にR₂とR₃は互いに連結し、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘプチル基等を形成していてもよい。また、R₁としては、アルキレン基、アリーレン基を介してもう1つのスピロオキサジン環を有し、全体として2量体の化合物を形成していてもよい。R₄としては水素原子又はメチル基が挙げられる。とくに本発明で用いられるスピロオキサジン系化合物の場合、R₁としてアルキル基及びアルコキシアルキル基である場合

が好ましい。また、 R^1 及び R^2 としてはアルキル基である場合が好ましく、さらにメチル基である場合がより好ましい。

環X、Yの置換されていてもよい炭化水素芳香環または複素環系芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、キノリン環、フェナンスレン環等が挙げられ、これらの環の置換基としては塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシスルホニル基、シアノ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、ニトロ基等が挙げられる。

次に本発明において添加剤として配合する一重項酸素失活剤であるビス(1, 2-ジフェニル-1, 2-ジチオエテン)ニッケル錯体系化合物は、式〔I〕で表わされる化合物で、この内式〔I〕の X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 基がそれぞれ炭素数1～10のアルキル基またはアルコキシ基を示すも

(3) のが好ましく用いられる。

高分子物質としては、前記スピロオキサジン系化合物、ビス(1, 2-ジフェニル-1, 2-ジチオエテン)ニッケル錯体系化合物と相溶性のよいもので光学的に透明でありかつ皮膜形成能の優れたものであればよく、例えばポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、酢酸セルロース、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアクリロニトリル、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ポリエステルなどが挙げられるが、これ等に限定されるものではない。又必要に応じて可塑剤を含んだもの、架橋したものでよい。

前記スピロオキサジン系化合物の配合量は高分子物質に対して0.1～50重量%、好ましくは0.5～20重量%の量で使用する。スピロオキサジン化合物が0.1重量%未満ではフォトクロミック色素が着色した場合に十分な光学濃度が得られず、50重

量%を越えると添加濃度を高めても光学濃度の向上がみられず、かえってコスト高になるので好ましくない。

また一重項酸素失活剤の配合量は高分子物質に対して0.1～50重量%、好ましくは、0.5～20重量%で使用する。一重項酸素失活剤が0.1重量%未満では効果がなく、50重量%より多く配合しても効果は一定でコスト高となり好ましくない。

前記スピロオキサジン系化合物と高分子物質から形成されるフォトクロミック感光層中に、一重項酸素失活剤である式〔I〕で表わされるビス(ジチオベンジル)ニッケル錯体が含まれるようにした本発明の感光性材料は、第1図に示すようなフィルム状として、また例えばスピロオキサジン系化合物と高分子物質と式〔I〕で示されるビス(1, 2-ジフェニル-1, 2-ジチオエテン)ニッケル錯体系化合物とを適当な溶媒に溶解させ、この溶液を適当な透明な基板上にキャストイングまたはスピンナーなどを用いてコーティングして第2図に示すように成膜した感光層として、

或いは第3図に示すように基板間に感光層として挟持して積層体を形成するのに用いられる。上記の基板としては、ポリエチレンテレフタレート、セルロースアセテート、ポリカーボネート、ガラス板等が挙げられ、必要に応じて積層したものでよい。

フォトクロミック感光層の膜厚は0.5 μ ～1 μ で、好ましくは10～250 μ で使用する。

(作 用)

本発明のフォトクロミック感光性材料は、スピロオキサジン系フォトクロミック化合物と一重項酸素失活剤を配合したことにより著しく改善された耐光性を有する。一重項酸素(1O_2)は、スピロオキサジン分子の光励起エネルギーが、基底状態の酸素(3O_2)に移ることによって生成される。 1O_2 は、反応性に富んでおり、容易にスピロオキサジン分子に付加反応し、光酸化による劣化を引き起こす。本発明で一重項酸素失活剤として用いるビス(1, 2-ジフェニル-1, 2-ジチオエテン)ニッケル錯体系化合物は 1O_2 を反応性のない

(4)

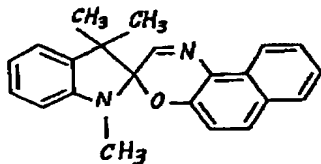
10. に戻す不活性作用（一重項酸素失活作用）を有し、これがスピロオキサジン分子の光酸化に伴う劣化を抑制することから耐光性が改善されと思われる。

(実施例)

本発明を以下の実施例および比較例によって説明する。尚、各実施例において、耐光特性はキセノンランプによる残留着色性能で評価し、初期着色性能の50%以下になるまでの時間で表わした。劣化促進装置としてはスガ試験機（株）製のサンシャインウェザオメーターを用いた。

実施例1、比較例1

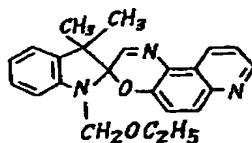
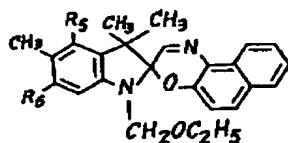
下記の構造を有するスピロオキサジン系化合物〔A〕：0.1重量%



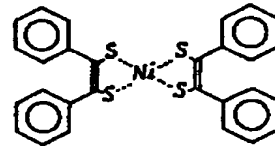
〔A〕

実施例2～9、比較例2～3

実施例1と同様な方法で下記構造を有するスピロオキサジン化合物〔B〕、〔C〕を用いて、表1に示すように各種ビス（1,2-ジフェニル-1,2-ジチオエテン）ニッケル錯体系化合物と組合せて用い、実施例2～9および比較例2～3の感光性材料の試料を作製し、各試料の耐光試験を行いその結果を実施例1および比較例1の結果と一緒に表1に示す。本実施例では、3種のスピロオキサジンでの効果を示したが、これらに限定されないことは言をまたない。



と、下記の構造を有するビス（1,2-ジフェニル-1,2-ジチオエテン）ニッケル錯体系化合物0.1重量%



と、可塑剤を含んだポリビニルブチラール10重量%を、溶媒（トルエン：エタノール＝6：4）に溶解した。得られた溶液をガラス基板上にキャストニングによってコーティングした後、このコーティング膜を真空乾燥器で減圧下70℃で6時間乾燥して第2図のように作製した。比較例1として、前記ビス（1,2-ジフェニル-1,2-ジチオエテン）ニッケル錯体系化合物を使用しない以外は、本実施例と同じ条件で比較例1の感光性材料を作製した。

但し〔B〕は $R_5 = H$, $R_6 = CH_3$ の化合物と、 $R_5 = CH_3$, $R_6 = H$ の化合物を1：1の割合で混合したものを表わす。

表 1

	フォトクロミック剤	ビス(1,2-ジフェニル-1,2-ジチオエタン)ニッケル錯体系化合物	初期性能の50%保存している時間
比較例 1	(A)	無	<200
“ 2	(B)	無	<200
“ 3	(C)	無	<200
実施例 1	(A)	X_1, X_2, X_3 および X_4 が水素原子を示す式 (I) の化合物	>1,000
“ 2	(B)	同 上	>1,000
“ 3	(C)	同 上	>1,000
“ 4	(A)	X_1, X_2, X_3 および X_4 が $-OCH_3$ を示す式 (I) の化合物	>1,000
“ 5	(B)	同 上	>1,000
“ 6	(C)	同 上	>1,000
“ 7	(A)	X_1, X_2, X_3 および X_4 が $-CH_3$ を示す式 (I) の化合物	>1,000
“ 8	(B)	同 上	>1,000
“ 9	(C)	同 上	>1,000

上表から実施例 1～9 の感光性材料は、1000時間照射後も初期値の50%以上の着色性能を示したのに対し、比較例の感光性材料は200 時間以内で初期値の50%以下の着色率となった。

(発明の効果)

以上説明してきたように、この発明によれば、その構成をスピロオキサジン系フォトクロミック化合物に一重項酸素失活剤である式 (I) のビス(1,2-ジフェニル-1,2-ジチオエタン)ニッケル錯体系化合物を配合したフォトクロミック層としたため、不可逆劣化物の生成を従来の1/5程度に防止することができる。そして本発明のフォトクロミック感光性材料は、従来のものに較べて耐光性が大幅に改善されたため、記録、記録材料、複写材料、レーザー用感光材料等の電子材料、印刷感光体、調光材料、ディスプレイなどに使用される。

4. 図面の簡単な説明

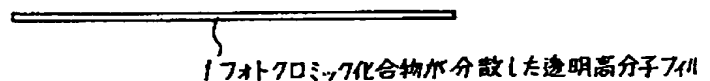
第1図はフォトクロミック材料フィルムの側面図、

第2図は基板上にフォトクロミック材料層を具えた積層体の側面図、

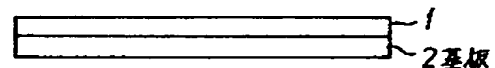
第3図は基板間にフォトクロミック材料層が挟まれて成る積層体の側面図である。

- 1…フォトクロミック化合物が分散した高分子物質フィルム
2…基板

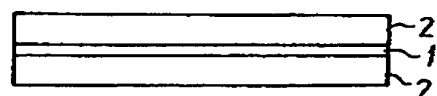
第 1 図



第 2 図



第 3 図



特許出願人 日産自動車株式会社

同出願人 三菱化成株式会社

代理人弁理士 杉 村 曉 秀

同弁理士 杉 村 興 作